

English translation of Claim(s) of Patent Publication

- (19) Japanese Patent Office, Patent Publication
- (11) Patent Publication No. 51-37092
- (44) Publication date : October 13, 1976
- (54) Dental or surgical adhesive filler
- (21) Application No. 47-43056
- (22) Filing date : April 28, 1972
- (72) Inventor(s) : Eiichi Masuhara, et al.
- (71) Applicant: Mochida Seiyaku KK

Claim(s)

1. A dental or surgical adhesive filler comprising a polymerizable acrylic acid or methacrylic acid derivative, a powdery vinyl polymer and a curing agent, wherein a product obtained by reacting 0.3 to 0.9 mol of oxygen with the trialkylboron is used as the curing agent.

⑤ Int. Cl².

C 09 J 3/14
C 08 F 20/10
C 08 F 4/52
C 08 L 33/08
A 61 K 5/00
B 01 J 31/02

⑥ 日本分類

24(5) B 515
24(5) A 011
26(3) B 162
26(3) C 162
26(3) A 271
30 C 4
94 C 212.1
25(1) C 142.1
13(9) G 41

⑦ 日本国特許庁

特 許 公 報

庁内整理番号 2102-48

⑧ 特許出願公告

昭51-37092

⑨ 公告 昭和51年(1976)10月13日

発明の数 1

(全 6 頁)

1

④ 歯科用及び外科用接着充填剤

① 特 願 昭 47-43056

② 出 願 昭 47(1972)4月28日

公 開 昭 49-5143

③ 昭 49(1974)1月17日

⑦ 発 明 者 増原英一

東京都文京区本駒込2の5の10

同 樽見二郎

東京都足立区日の出町26の2の10
406

同 中林宜男

松戸市小金原5の6の20

同 馬場正博

東京都北区志茂1の34の21

同 田中晋介

松戸市小金原団地3の18の31
の208

同 持田英

東京都豊島区駒込2の5の4

⑦ 出 願 人 持田製薬株式会社

東京都北区神谷1の1の1

⑦ 代 理 人 弁理士 尊優美 外3名

⑤ 特許請求の範囲

1 重合可能なアクリル酸又はメタアクリル酸誘導体と粉末状ビニール重合体及び硬化剤とからなり、硬化剤としてトリアルキルホウ素に対して酸素を0.3~0.9モル反応させた生成物を使用することを特徴とする歯科用及び外科用接着充填剤。 30
発明の詳細な説明

本発明はトリアルキルホウ素1モルに対して酸素を0.3~0.9モル反応させた生成物を主たる硬化剤として使用し、アクリル酸又はメタアクリル酸誘導体を重合させることを特徴とする歯科用及び外科用に供する接着ならびに充填剤(以下接着充填剤という)に関するものである。

2

トリアルキルホウ素は各種ビニールモノマー、シリコンモノマー等の重合触媒などに使用されているが、近年トリアルキルホウ素が歯科用接着充填剤の硬化剤として有用であることが見いだされた(特公昭42-14318)。

トリアルキルホウ素を硬化剤として用い、モノマーとしてアクリル酸又はメタアクリル酸誘導体を使用する歯科用接着充填剤の優越性は次の諸点による。

その第一は、硬化剤としてトリアルキルホウ素を用いた場合に、他の硬化剤で実現し得なかつた極めて強固な接着効果が得られることである。この理由は、重合が歯の象牙質の一部を構成する一種の蛋白質であるコラーゲンと所謂グラフト重合によつて開始されることによると考えられている(歯界展望1968年第32巻第4号609頁)。

即ち、重合生成物の分子の末端は歯の象牙質と化学結合を起しているため、生成した高分子化合物と歯質との接着は、従来の単なる物理的接着効果による接着とは比較にならない程強固なものである。

第2には、トリアルキルホウ素を硬化剤としてアクリル酸又はメタアクリル酸誘導体を重合させるときには、水分の存在する部分から重合が開始される特性を有することである。この特性は、水分の存在を完全には除去できない生体に用いる接着剤の場合に、かえつて好都合な特性といふことができる(歯界展望1968年第32巻第4号609頁)。

第3の優越性は、モノマーとしてアクリル酸及びメタアクリル酸誘導体を使用し、トリアルキルホウ素を硬化剤として使用する充填接着剤は、硬化後生体組織に対して極めて刺激性が少いため歯の窩洞部に充填した場合歯髓に対する為害作用がないことである。

第4の優越性は、この系の接着剤が硬化する時発揮する殺菌性である。

3

このことは、本接着剤が硬化時蛋白質とグラフト重合する性質があるため、硬化中の接着剤に細菌が接触すると細菌と化学結合を起すためと考えられる。

この系の接着剤は、以上にのべたように歯科用接着充填剤として種々の特徴を有するため、歯科において窩洞の充填などに極めて有用とされていたが、最近更に他の用途にも応用されるようになった。以下それらの応用について説明する。

即ち、この系の接着充填剤は生物の骨の接着剤としても使用できることが明らかになった。骨は歯と同様に多量のコラーゲンを含有していることは周知のことである。この故に、この系の接着剤が骨と強固に接着しうことは容易に予想しうることであり、このことは動物実験でも確かめられ、すでに多数の臨床実験例があり、極めて有用であることが認められた。骨の接着にこの系の接着剤を使用した時の卓越性は、単に骨との接着が強固だけでなく、先にのべた硬化時に殺菌性を発揮すること及び組織に対する刺激性がないことも重要な利点である。整形外科方面において接着剤を用いて種々な手術を行い、このような異物を生体組織中に残留させた場合、組織に対する刺激と微生物による汚染はその予後をいさぐさしく不良にするが、この系の接着剤を使用した予後は極めて優れた結果を得ている。

またこの系の接着剤が骨や歯の象牙質のみでなく、歯のエナメル質にも接着させ得る応用も開発された。即ち、歯のエナメル質はコラーゲン含量が少いため、この系の接着剤では接着効果が充分でないの従来は実用には供しえなかつた。

本発明者らはエナメル質の表面を10～70%のリン酸で約30秒間腐蝕した後、シラン（例えばアーマタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）で前処理することにより、この系の接着充填剤のエナメル質への接着効果を飛躍的に上昇させた。前記のエナメル質の表面をリン酸で処理することは歯の表面に付着している歯石の除去のみならず、エナメル質の酸による腐蝕により表面が電子顕微鏡的に粗面とする効果がある。このことは接着剤の接着表面を拡大し物理的な接着効果を増大させる。一方シランは、分子の末端部でエナメル質のCaとキレート結合を起し、他端はメタアクリル基を有しているのこの部分を介して接着剤と重合するため、シランを用いることによりと

4

の系の接着剤を歯のエナメル質と化学結合によって接着することが可能になった。このように物理的、化学的效果を相乗させた結果、エナメル質に対する強固な接着剤が開発され、これによつて歯科治療上の応用は更に拡大された。

その第1の応用は、白歯において齲蝕の最も発生し易い凹部を覆うエナメル質部分を、予め接着剤で被覆することにより、虫歯予防が可能となり、また従来治療が困難であつた初期の虫歯の治療も極めて容易となつた。

また第2の応用としては、歯列矯正の手技に関するものがある。従来の歯列矯正の方法は、前面に種々な突起物を溶接した金属バンドを各歯にはめこみ、その突起を利用して、各歯の相互を金属ワイヤー、スプリング、ゴム輪などを用いて矯正したい方向に長時間に亘つて物理的な力を加えることによつて行われていた。しかるに歯のエナメル質に強固な接着が可能になつて以来、上記の金属バンドは大部分不要となり、替つて硬質プラスチックより成るブラケットを歯の表面に貼布する方法が開発された（日本矯正歯科学会誌1969年第28巻第2号344頁、三浦、中川、増原）（Miura, Nakagawa, Masuhara: Amer. J. Orthodont, 59 350 (1971)）。

この方法の利点は、(1)金属バンド装着よりはるかに手技が簡易であること。(2)金属バンドを用いた時よりはるかに歯ブラシによる歯の清掃が容易なため、虫歯の発生が少いこと。(3)金属バンドの場合のように、治療終了後バンドを外した時、隣歯との間にすき間が残らないこと。(4)治療期間中の外観がよいこと。などである。

このようにトリアルキルホウ素を硬化剤としてアクリル酸又はメタアクリル酸誘導体を重合させる方法は種々の卓越した利点を有するものであり、すでに多数の使用経験により、その有用性は立証済みである。しかしながら硬化剤として使用されるトリアルキルホウ素は、空気中では極めて不安定な物質であり、空気中に暴露すれば酸素と反応して発火するため取扱上極めて危険な物質である。また徐々空気中の酸素と反応することにより触媒活性が低下する。

この発火性に関しては、例えばトリ-n-エチルホウ素は発火点は-20℃であり、空気中に暴露すれば直ちに発火することは勿論である。これ

5

に較べトリ-*n*-ブチルホウ素の発火点はやゝ高く、88℃であるにもかかわらず同様に短時間内に発火する。元来トリアルキルホウ素は常温以下でも酸素と反応しやすい性質をもっており、また酸素と反応する際発生する熱量は他の物質に較べていちぢるしく多量である。このため空气中に暴露されたトリアルキルホウ素は酸素と反応し、それ自身及び周囲の空気の温度を自己の発火点にまで急激に上昇させ、自然発火に至るものと考えられる。

また引火性に関しては、トリ-*n*-エチルホウ素の引火点は極めて低いため実測が困難であり、文献にも記載がない。またトリ-*n*-ブチルホウ素においては-20℃と極めて低い。このようにトリアルキルホウ素を使用する場合には取扱上の危険性が大きであるが、前記の如く歯科用及び外科用の接着剤として非常に有用であるため、何らかの方法で上記の欠点を取り除き、実用化を可能にすることはその方面の医療関係者から強く要望されているところである。

このようなトリアルキルホウ素の欠点を除くため、従来より種々な方法が考案されており、例えばアミン類とコンプレックスを作ることにより安定化する方法（特公昭45-29195）が知られている。

しかしこの方法のものでメタクリル酸メチルモノマーを重合させた場合には、時間の経過と共にポリマーが変色するなどの欠点を有している。

本発明者らは上述のトリアルキルホウ素の接着性を低下させることなく、その取扱上の安全性の著しく高い接着剤を新たに完成し、上記の要望を満足することに成功した。

本発明の充填接着剤は、硬化剤として一般に、トリエチルホウ素、トリプロピルホウ素、トリブチルホウ素等の一般式 R_3B で示されるアルキルホウ素1モルに対して酸素0.3～0.9モル反応させた生成物を用い、これを単量体に対して0.1～10%、好ましくは0.5%前後用いることにより良好な結果を得ることができる。本発明における単量体としては、メタクリル酸及びアクリル酸誘導体であれば何でも使用できるが、例を上げれば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル等のモノメタクリレートの他エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレ

6

ングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のジ及びトリメタクリレート、及びアクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等のアクリレートが単独に又は適当に混合して使用される。またビニル重合体粉末としては、アクリル酸及びメタクリル酸系化合物のホモ及びコポリマー並びに、スチレン、ポリカーボネート、塩化ビニル等のビニル系重合体粉末であれば何でも良い。さらにビニル重合体粉末中には、充填接着剤の耐摩耗性、硬度等の物理的性質を向上させるため、ガラスビーズ、ガラス粉末、微粉ケイ酸等の無機質フィラーを0～85%含有することができる。また歯のエナメル質に接着を行いたいときは、エナメル質の表面を予め10～70%リン酸で腐蝕したのち、 γ -メタクリロキシプロピルメトキシシラン液などのシラン液で前処理することもできる。次に本発明による硬化剤の製造例及びその特性に関する実験例を示す。

参考例 1

窒素気流中で、トリ-*n*-ブチルホウ素36.4g(0.2モル)をフラスコに入れ密閉した後、真空ポンプを用いて内部を減圧となし、マグネチックスターラーを用いて内部を攪拌しつつ、フラスコ外部より冷水で約20℃に保ちながら酸素を1時間に0.4ℓの速度で徐々に導入し反応を行い目的とする硬化剤を得る。この反応の途中で、トリ-*n*-ブチルホウ素1モルに対する酸素が0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.3, 1.5モルの時に試料を採取し、以下の実験に使用した。

実験例 1

参考例1の方法で作成した硬化剤と、対照としてトリ-*n*-ブチルホウ素及び歯科用レジンセメント硬化剤として従来用いられているジメチルパラトルイジンを硬化剤として用い、以下の処方で接着充填剤を作成し、その性質を調べた。

処方：

硬化剤	0.03 ml
メタクリル酸メチル	0.5 ml
ポリメタクリル酸メチル粉末	0.45 ml

本接着充填剤を混ぜ合せてペースト状とした後、室温にて断面積10×10mm、長さ100mmの天然象牙角棒と、断面積10×10mm、長さ100

7

メタクリル樹脂角棒の接着を行い、1時間後に37℃の水中に入れ、24時間浸漬後オートグラフに装着して接着強さを測定した。また、この接着充填剤を混合した後37℃に置き、サーモカップルを挿入して硬化に伴う発熱温度を測定することにより硬化時間を求めた。また硬化剤について、引火点の測定と発火テストを行った。発火テストは硬化剤を口紙上に滴下した時の発火性の有※

8

※無を調べた。以上の実験より得られた硬化時間、接着力、引火点及び発火テストの結果を表1に示す。表1の発火性に関しては、硬化剤を室温で濾紙上に滴下して発火させるに必要な硬化剤の滴下量を示し、+++は0.05ml以下、++は0.1ml以下、+は0.5ml以下で発火することを示す。－は1mlの滴下量でも発火しないことを示す。

表

1

トリ-n-ブチルホウ素1モルに対して反応させた酸素のモル数	0	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7
硬化時間(分)	11	11	11.5	11	11.5	13
接着強さ(kg/cm ²)	120	123	125	127	140	110
引火点(℃)	-20	-20	8	45	56	55
発火性	+++	+++	+	-	-	-

トリ-n-ブチルホウ素1モルに対して反応させた酸素のモル数	0.9	1	1.3	1.5	ジメチルパラトルイジン
硬化時間(分)	19.5	25	42	55	9
接着強さ(kg/cm ²)	62	45	28	12	16
引火点(℃)	55	62	65	68	不明
発火性	-	-	-	-	-

表

2

トリ-n-プロピルホウ素1モルに対して反応させた酸素のモル数	0	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7
硬化時間(分)	13.5	12	14	13.5	14	16.5
接着強さ(kg/cm ²)	95	98	102	106	115	97
引火点(℃)	-28	-23	4	36	51	54
発火性	+++	++	+	-	-	-

トリ-n-プロピルホウ素1モルに対して反応させた酸素のモル数	0.9	1	1.3	1.5
硬化時間(分)	19	28	44	55
接着強さ(kg/cm ²)	52	27	16	10
引火点(℃)	57	60	63	65
発火性	-	-	-	-

9

表1, 2からも明らかなように、トリアルキルホウ素に対して酸素を0.3~0.9モル反応させた生成物を硬化剤として使用する本発明の接着充填剤は、従来の歯科用及び整形外科用接着材料に比べて接着力の点で非常に優れており、このことはトリーn-ブチルホウ素を使用した場合に比べてもほとんど劣らない。また本発明に使用される硬化剤は、トリーn-ブチルホウ素に比して引火点が高くなり、また口紙塗布テストによる結果からも明かなように発火性もなくなっている。

トリアルキルホウ素に対して反応させる酸素量が少い時、生成物を口紙上に塗布すると発火し、酸素量が多すぎる場合にはもはや発火はしなくなるが、重合触媒、接着触媒としての活性はほとんど失われていた。しかしトリアルキルホウ素1モルに対して酸素を0.3~0.9モル反応させることにより得られる本発明に使用される硬化剤は、表1, 表2からも明かなように、もはや口紙上に塗布しても発火することはなく、かつ重合触媒、接着触媒としての効力を十分有しており、現在一般に使用されているジメチルパラトルイジン等と比べて接着力の点で非常に優れているため各種の接着充填剤、たとえば矯正歯科用接着剤、虫歯予防用接着充填剤、歯科用セメント、整形外科用接着剤等多方面に有用であり、アルキルホウ素をそのまま使用する場合に比べてもそんなところか、歯科用及び整形外科用接着材料として使用する際の安全性、使いやすさ等の点ではるかに優れた性質を有している。

次に本発明の接着充填剤について、実施例を掲げて説明する。

実施例 1

新鮮な牛歯の歯冠部を水平に研削し、エナメル質部分を露出したものを37℃の水中に浸漬しておき、実験の直前に水中より取り出して表面の水分を拭き取り、5.0%リン酸水溶液で処理した後、水洗乾燥し、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン液を一層塗布した。

次に硬化剤としてトリーn-ブチルホウ素1モルに対して酸素を0.5モル反応させた生成物を0.03ml、メタクリル酸-メチル0.45ml、メタクリル酸ブチル単量体0.05ml、ポリメタクリル酸メチル粉末0.4gを混合してペースト状にしたものを、上記の牛歯歯面に塗りつけ、この上にア

10

クリル樹脂棒を圧着して硬化させた後、37℃の水中に入れ24時間浸漬後オートグラフに装着して接着強さを測定した時、60kg/cm²であつた。また硬化時間は37℃に於て11分であつた。

本接着剤組成物はエナメル質に対する接着が特に優れているため矯正歯科に於けるプラスチックブラケットの直接接着や、歯そうのうろの歯の固定等に使用される。

実施例 2

トリーn-ブチルホウ素1モルに対して酸素0.6モル反応させて得られた硬化剤0.03ml、メタクリル酸メチル0.45ml、トリエチレングリコールジメタクリレート0.05ml及びポリメタクリル酸メチル粉末80部にガラス粉末20部を混合したもの0.5gを混ぜ合せてペースト状とした後、実施例1と同様にして象牙角棒とメタクリル樹脂角棒の接着を行い、接着強さを測定した結果92kg/cm²であつた。また37℃での硬化時間は10分であつた。

本組成物は、ガラス粉末を含有しているため耐摩耗性にすぐれており、虫歯予防及び治療用接着充填剤として有用である。

実施例 3

トリーn-プロピルホウ素1モルに対して酸素0.7モル反応させて得られた硬化剤0.03ml、メタクリル酸-メチル0.45ml、アクリル酸ブチル0.05ml及びメタクリル酸メチルとα-メチルスチレンの共重合体粉末(250メッシュ以下)0.4gを混合し、ペースト状とした後実験例1と同様にして新鮮象牙角棒とアクリル樹脂角棒を接着し、37℃水中に24時間浸漬後接着強さを測定した時105kg/cm²であつた。

また硬化時間は37℃に於て10分であつた。

本接着剤は矯正歯科用接着剤等として有用である。

実施例 4

トリーn-ブチルホウ素1モルに対して酸素0.7モル反応させて得られた硬化剤0.025ml、メタクリル酸メチル0.4ml、ジエチレングリコールジメタクリレート0.1ml、ポリメタクリル酸メチル(250メッシュ以下)60部にガラス粉末(325メッシュ以下)40部を混合したもの0.7gを混ぜ合せペースト状としたものを用いて、実験例1と同様にして新鮮象牙角棒とアクリル樹

11

脂角棒を接着し、37℃水中に24時間浸漬後接着強さを測定した時86kg/cm²であつた。また硬化時間は37℃に於て11分であつた。

本充填接着剤組成物は、ガラス微粉末を含有しており、耐摩耗性にすぐれ、また熱による膨張収縮も小さいため、歯科用セメントとして用いることにより非常に優れた性質を与える。

実施例 5

トリ-*n*-ブチルホウ素1モルに対して酸素0.3モル反応させることにより得られた硬化剤0.03ml、メタクリル酸メチル0.48ml、エチレングリコールジメタクリレート0.02ml及び、ポ

12

リメタクリル酸メチル粉末(平均粒度200メッシュ)0.45gを混合し、ペースト状とした後、新鮮成犬大腿骨に塗りつけ、この上に断面積10×10mm、長さ100mmの亚克力樹脂棒を圧着して硬化させた後37℃の水中に入れ24時間浸漬後、接着強さを測定した時120kg/cm²であつた。

また本接着剤の硬化時間は10分であつた。

このように本発明の接着剤は歯牙ばかりでなく骨にも強固に接着するため整形外科用接着セメントとしても有用である。